

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008103426

WPI Acc No: 1989-368537/198950

XRAM Acc No: C89-163366

XRPX Acc No: N89-280380

Optical recording medium - has a recording layer and dielectric layer  
contg. zirconium, tantalum, titanium and/or tungsten and silicon, oxygen  
and carbon

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1277342	A	19891107	JP 88105562	A	19880428	198950 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88105562 A 19880428

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1277342	A	5		

Abstract (Basic): JP 1277342 A

An optical recording medium having a recording layer and a dielectric layer on a substrate, where the dielectric layer contains at least one metal chosen from Zr, Ta, Ti and W in addition to Si, O and C.

USE/ADVANTAGE - By forming the dielectric layer using the specified elements, penetration of water or atmos oxygen into the layer can recordinga effectively prevented by the dielectric layer and the membrane change (deterioration) of the recording layer can be controlled. The wet heat resistance is drastically improved, ie. the life-span is extended. The adhesivity between the recording layer and the substrate is very much improved which contributes the improvement of the quality and the durability of the optical recording medium. The homogeneous and densed dielectric layer exhibits greater protection for the recording layer.

Title Terms: OPTICAL; RECORD; MEDIUM; RECORD; LAYER; DIELECTRIC; LAYER;  
CONTAIN; ZIRCONIUM; TANTALUM; TITANIUM; TUNGSTEN; SILICON; OXYGEN;  
CARBON

Derwent Class: G06; L03; P75; T03; W04

International Patent Class (Additional): B41M-005/26; G11B-007/24

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-A; G06-C06; G06-D07; L03-G04B

Manual Codes (EPI/S-X): T03-B01; W04-C01

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-277342

(43)Date of publication of application : 07.11.1989

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
B41M 5/26

(21)Application number : 63-105562

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 28.04.1988

(72)Inventor : SUMIO KAZUO  
OBAYASHI GENTARO  
HIROTA SHIGEHITO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the change in the film properties of a recording layer so as to increase the adhesive power between a substrate and the recording layer and to improve the durability thereof by forming a dielectric layer of components contg. specific elements.

CONSTITUTION: The dielectric layer of the recording medium having the recording layer and the dielectric layer on a substrate is formed of at least one kind of the metal selected from Zr, Ta, Ti and the components contg. silicon, oxygen and carbon. While the compsn. of the respective components is not particularly limited, the preferably contents of the respective components in the dielectric layer are 3W40atomic% metal, 5W30atomic% silicon, 5W70atomic% oxygen, and 3W40atomic% carbon ranges. The recording medium which suppresses the change in the film properties of the recording layer and the deterioration of the performance thereof and has the high adhesive power to the recording layer is thereby obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-277342

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑮ 公開 平成1年(1989)11月7日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26B-8421-5D  
V-7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 光記録媒体

⑰ 特 願 昭63-105562

⑱ 出 願 昭63(1988)4月28日

⑲ 発 明 者 角 尾 一 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑲ 発 明 者 大 林 元 太 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑲ 発 明 者 廣 田 草 人 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に記録層と誘電体層を備えた光記録媒体において、上記誘電体層がZr、Ta、TiおよびWから選ばれた少なくとも1種の金属と、ケイ素、酸素および炭素を含む成分からなることを特徴とする光記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、レーザ光等の光を用いて情報を記録、再生または消去を行なう光記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

従来の光記録媒体は、光学的な変化を利用して情報の記録、再生あるいは消去を行なうための記録層が、空気中の水分や酸素、あるいは熱によって酸化腐食を受け、保存、運搬あるいは使用中に記録層の光学特性が劣化するばかりでなく、ピンホールが多量に発生するため使用できなくなると

いう欠点を有していた。そこで特開昭 59-110052号公報、特開昭 60-131659号公報のように保護膜として、アルミニウムの窒化物、珪素の窒化物、 $MgF_2$ 、 $ZnS$ 、 $CoF_2$ 、 $AlF_3 \cdot 3NaF$ などの非酸化物、特開昭 58-215744号公報のように $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ などの酸化物や、特開昭62-54855号公報、特開昭 62-222454号公報のように金属窒化物や金属酸化物を混合または積層したもの、特開昭 62-114134号公報のように炭化珪素と金属酸化物の混合層などの保護層をスパッタリング、蒸着、イオンプレーティング、CVDなどの真空成膜法により成膜して使用していた。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記従来技術の場合、次のような問題があった。

すなわち、酸化物や弗化物の場合、保護特性が悪く空気中の酸素や水分を吸着、浸透し、記録層の光学特性に変化をきたすばかりでなく、ピンホールが多発し、さらに記録層や基板との接着力が

弱く剥離しやすいという欠点を有し、また金属窒化物は基板にプラスチックを用いた場合、クラックが発生しやすいという欠点を有し、金属窒化物と金属酸化物を混合、または積層したものおよび、炭化ケイ素と金属酸化物を混合したものにおいても保護特性が不十分で、記録層の光学特性の変化をきたし実用的ではなかった。

本発明はかかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたもので、その目的は良好な記録層保護性能、すなわち記録層の膜質変化や性能劣化を抑え、しかも記録層との接着力の優れた誘電体層を備えた光記録媒体を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

かかる本発明の目的は、基板上に記録層と誘電体層を備えた光記録媒体において、上記誘電体層がZr(ジルコニウム)、Ta(タンタル)、Ti(チタン)およびW(タングステン)から選ばれた少なくとも1種の金属と、ケイ素、酸素および炭素を含む成分からなることを特徴とする光記録媒体により達成される。

上記金属の含有量は5原子%~35原子%、ケイ素の含有量は10原子%~30原子%、酸素の含有量は10原子%~65原子%、かつ炭素の含有量は3原子%~35原子%の範囲にあることが好ましい。

誘電体層の膜厚は3nm~400nmの範囲が好ましく、より好ましくは10nm~200nmである。

本発明における記録層としては公知の光学的記録層が使用可能であり、例えば記録層に集光したレーザ光を照射することにより記録層の結晶構造を変化させる(例えば結晶から非晶質またはその逆、あるいは六方晶から立方晶またはその逆等)つまり相変態により情報を記録できる材料、または記録層にレーザ光を照射することにより穴を開けるかまたはバブルを形成するなどの記録部分の形状を変化させ情報を記録する材料からなるもの、あるいは磁気記録層に集光したレーザ光を照射することにより磁化反転を起こさせ情報を記録する材料からなるもの等が挙げられる。

本発明の光記録媒体は少なくとも基板と該基板上に形成された記録層と誘電体層とを備えてなるものである。誘電体層は記録層の片面または両面に隣接して設けることができる。

誘電体層はZr、Ta、TiおよびWから選ばれた少なくとも1種の金属と、ケイ素、酸素および炭素を含む成分から形成されるもので、各成分の組成は特に限定されないが、誘電体層中の各成分の好ましい含有量としては、上記金属の含有量は3原子%~40原子%、ケイ素の含有量は5原子%~30原子%、酸素の含有量は5原子%~70原子%、炭素の含有量は3原子%~40原子%の範囲であることが好ましい。

上記金属と炭素の含有量がそれぞれ3原子%未満の場合には湿熱環境下での記録層に対する保護効果が低く実用的でない。また該金属と炭素の含有量がそれぞれ40原子%より多い場合には光学特性が変化しやすいという欠点がある。

特に記録層や基板との接着性が良好でかつ記録層の反射率変化が極めて小さくできる点からは、

本発明に用いられる基板としては、プラスチック、ガラス、アルミニウムなど従来の記録媒体と同様なものでよい。収束光により基板側から記録することによってごみの影響を避ける場合には、基板として透明材料を用いることが好ましい。上記のような材料としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ガラスなどが挙げられる。好ましくは、複屈折が小さいこと、形成が容易であることから、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ガラスがよい。基板の厚さは、特に限定するものではないが、10ミクロン~5ミリメートルの範囲が実用的である。10ミクロン未満では基板側から収束光で記録する場合でもごみの影響を受けやすくなり、5ミリメートルを越える場合には、収束光で記録する場合、対物レンズの開口数を大きくすることができなくなり、ピットサイズが大きくなるため記録密度を上げることが困難になる。

基板はフレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、あるいはカード型または円形などのシート状で用いることができる。リジッドな基板は、カード状、あるいは円形ディスク状で用いることができる。

本発明の光記録媒体の記録、再生および消去に用いる光としては、レーザ光やストロボ光のごとき光であり、とりわけ、半導体レーザを用いることは、光源が小型でかつ消費電力が小さく、変調が容易であることから好ましい。

本発明における光記録媒体は基板上に記録層を形成し、該記録層上に本発明における誘電体層を形成した構造、あるいは基板上に誘電体層、記録層および誘電体層をこの順に積層した構造として用いられるものである。

さらに記録層の反射率の変化で信号を読み取る場合には、記録層の光の入射面と反対側の片面に金属などの反射層を設けてもよく、さらに記録層と反射層の間に中間層を設けることもでき、この

上に記録層形成材料のターゲットをスパッタすることにより記録層を形成し、さらにこの記録層上に前記と同様にして誘電体層を形成することにより得ることができる。

スパッタリング方法としては特に限定されず、例えばAr雰囲気中のRFマグネトロンスパッタ等の慣用手段を用いることができる。

また基板上の相成を均一化するため基板を回転させることは有効であり、さらに複数の基板を同一円盤上に配して、該円盤を回転させることによりさらに基板も回転するいわゆる自公転機構を有することはより有効であり、さらに膜厚分布の均一化、および誘電体層の組成の均一化のため複数、例えば複数のターゲットを互いに近接して配するか、または回転円盤の中心から放射状、好ましくは同一円周上に等配に配することも有効である。

上述の製法において誘電体層の組成比は、使用する $\text{SiO}_2$ と金属炭化物の蒸発量により決められ、蒸発量の制御は各ターゲットへ供給する電力により行うことができる。具体的には予め蒸発量

中間層に本発明の誘電体層を用いることもできる。

基板に記録層、誘電体層および必要に応じて設けた反射層などを形成した光記録媒体は、さらに該層の形成面の上に、樹脂層、例えば放射線硬化性樹脂などの層を設けて単板として使用することができるし、また、また、エアーサンドイッチ構造、エアーインシデント構造、密着はりあわせ構造などとして、他の部材もしくは同種の基板と2枚はりあわせて使用することもできる。

本発明において、記録層および誘電体層の形成には、スパッタリング、または真空蒸着、さらにイオンプレーティング、CVD法など公知の薄膜形成技術を用いることができる。

以下1例として基板、誘電体層、記録層および誘電体層の構成からなる本発明の光記録媒体を形成する方法について説明する。

まず基板上に、例えば $\text{SiO}_2$ ターゲットとZr、Taなどの金属の少なくとも1種が含有された金属の炭化物ターゲットを同時スパッタすることにより誘電体層を形成する。次いで該誘電体層

と電力量との関係を検討し、所望の蒸発量に見合う電力を供給してもよいし、または蒸発量を例えば水晶式膜厚モニターでモニターしながら供給する電力を制御するようにしてもよい。

誘電体層の膜厚は $\text{SiO}_2$ と金属炭化物の単位時間当りの蒸発量と時間の積の和、または $\text{SiO}_2$ と金属炭化物のモニター値の和で知ることができる。また記録層の膜厚は、記録層材料の単位時間当りの蒸発量と時間の積または記録層材料のモニター値で知ることができる。真空度は特に限定されるものではないが、例えば $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ から $1 \text{ Pa}$ 程度である。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

なお実施例中の特性は以下の方法で評価したものである。

#### (1) 誘電体層の組成

誘電体層中の金属とケイ素の相対組成はICP発光分析(セイコー電子工業(株)製FTS-1100型使用)により測定し、ケイ素と酸素と炭

素の相対組成はX線光電子分光法(VG Scientific社製、ESCALAB 5使用)により測定した。

## (2) 反射率変化

光記録媒体を、酸素濃度0.01%以下の窒素雰囲気中で250℃、10分間アニールして記録層を結晶化させた後、60℃、90%RHの中に置き、各経過時間におけるガラス面からの反射率を分光測定器により測定(測定波長:830nm)し、次式により反射率を求める。

$$\text{反射率変化(\%)} = \frac{R_t - R_0}{R_0}$$

$R_0$  : 0時間の反射率

$R_t$  : 1000時間後の反射率

## (3) 接着力評価

光記録媒体を25℃±3℃、60%RH±10%の大気中に24±2時間放置した後、基板と記録層および誘電体層(誘電体層を記録層の両側に設けた場合は、基板と両側の誘電体層および記録

ターゲットにそれぞれSiO<sub>2</sub>、ZrC(炭化ジルコニウム)およびTe<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>(数字は原子%を示す)を充填した。

次に上記円盤を30rpmで回転させ、SiO<sub>2</sub>が74mol%、ZrCが26mol%の蒸発量となるように、SiO<sub>2</sub>ターゲットとZrCターゲットへの供給電力をそれぞれ制御しながら2個のターゲットを同時にRFマグネトロンスパッタ法によりスパッタして、2個の膜厚モニタ値の和が、800Åとなるまで誘電体層を形成した。

次いでTeGeターゲットをRFマグネトロンスパッタ法により、膜厚モニタ値が1000Åとなるまでスパッタして誘電体層上に記録層を形成した。

さらに該記録層の上に前述と同様にして誘電体層800Åを積層して基板の異なる2個の光記録媒体を得た。

このようにして作成した光記録媒体の誘電体層を前記した方法により組成分析を行ったところSiが23原子%、Zrが13原子%、Oが52原

層)を2mm間隔で25の畚目状にカットイングを行い、“セロテープ”(ニチバン(株)製、34mm幅)を貼り、180°方向に引きはがし、基板上に残った誘電体層および記録層の枚で表わす。

## (4) 外観評価

光記録媒体を目視および光学顕微鏡によりクラックの有無、色調の変化等を観察評価を行う。

### 実施例1

下面中央に2個の基板取付け用装着部を有する回転可能な円盤を備え、該円盤を回転することにより上記基板も回転するようにした装置と、該円盤の下方で回転中心から等配の放射線状上で、かつ同一円周上にターゲット中心が位置するように配した3つのターゲットを有し、各々のターゲットの蒸発量をモニタするための水晶式膜厚モニタ(INFICOM社製XTC)を設置したスパッタ装置を使用して実施した。

上記基板装着部の一方にポリカーボネート基板を、他方にガラス基板を取り付け、また3つのタ

子%、Cが12原子%であった。

この光記録媒体を前記した評価方法により評価した結果を表1に示す。

### 実施例2~4

実施例1のZrCに代りに、TaC(炭化タンタル)、TiC(炭化チタン)、またはWC(炭化タングステン)のターゲットをそれぞれ用いて実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。このときの誘電体層形成時の蒸発量はTaCを用いた場合はSiO<sub>2</sub>70、TaC30(数字はmol%を示す。以下同様)、TiCを用いた場合はSiO<sub>2</sub>72、TiC28、WCを用いた場合はSiO<sub>2</sub>70、WC30とした。この光記録媒体を前記した方法により評価した結果を表1に示す。

表1から明らかごとく本発明のZr、Ta、TiおよびWの少なくとも一種とケイ素、酸素および炭素を含有する誘電体層を設けたものは湿熱環境での反射率変化が小さいことから記録層への水分、酸素等の浸透を遮断して記録層の腐蝕を防止している。さらにクラックも発生せず接着力も

後述する比較例の誘電体層に $\text{SiO}_2$ のみを用いたものに比べ著しく優れている。中でも融点が $3000^\circ\text{C}$ 以上の $\text{ZrC}$ 、 $\text{TaC}$ および $\text{TiC}$ を用いたものが特に反射率変化が小さく良好である。

#### 実施例5

本発明の誘電体層の構造を調べるため、実施例1の誘電体層の形成方法と同様にして、全く同組成の誘電体膜をカーボン付き金属メッシュ状に $300\text{\AA}$ の厚さに誘電体層を形成し、透過型電子顕微鏡(日本電子(株)製、JEM-1200EX)で観察した。

その結果、上記の誘電体層には粒界、ポイドなどは見られず緻密で均一な膜が形成されていることがわかった。

また制限視野電子線回折像はハローパターンを示し、本発明の誘電体層が均一な非晶質であることがわかる。

#### 比較例1~3

実施例1の $\text{ZrC}$ の代りに、 $\text{AlN}$ (窒化アルミニウム)、または $\text{Si}_3\text{N}_4$ (窒化ケイ素)の

ターゲットを用いた場合、および誘電体層を $\text{SiO}_2$ のターゲットのみを用いた場合とについて実施例1と同様に光記録媒体を形成した。

$\text{AlN}$ を用いた場合は $\text{SiO}_2$ 72、 $\text{AlN}$ 28mol%の蒸発量で、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を用いた場合は $\text{SiO}_2$ 71mol%、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 29mol%の蒸発量で誘電体層を形成した。評価結果を表1に示す。

比較例から明らかなごとく、誘電体層に $\text{SiO}_2$ のみを用いたものは接着力が弱く、しかも湿熱環境下において反射率変化が大きく、 $\text{AlN}$ や $\text{Si}_3\text{N}_4$ の窒化物を用いたものはクラックが発生し実用的でない。

#### [発明の効果]

本発明の光記録媒体は上述のごとく誘電体層を特定の元素を含む成分で形成したので、次のごとく優れた効果を奏するものである。

(1) 大気中の水分、酸素の記録層への浸透を該誘電体層により効果的に遮断できるため、記録層の膜質変化を抑制でき、耐湿熱特性は飛躍的に向

上し長寿命化が可能となる。

(2) 基板および記録層との接着力が飛躍的に強くなり光記録媒体の性能および耐久性向上に大きく寄与するものである。

(3) 非常に均一で緻密な誘電体層が形成されることにより記録層の保護性に優れる。

表 1

	誘電体層の 組成材料	組成(原子%)				反射率変化 %	接着力	外観評価
		M	Si	O	C			
実施例1	$\text{SiO}_2 + \text{ZrC}$	13	23	52	12	-3	23	良好
" 2	$\text{SiO}_2 + \text{TaC}$	14	22	48	16	-3	22	良好
" 3	$\text{SiO}_2 + \text{TiC}$	15	21	51	13	-5	22	良好
" 4	$\text{SiO}_2 + \text{WC}$	13	22	47	18	-8	20	良好
比較例1	$\text{SiO}_2$					-50	3	ピンホール多発
" 2	$\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$					-9	20	クラック発生
" 3	$\text{SiO}_2 + \text{AlN}$					-5	22	クラック発生

(注) Mは誘電体層の組成材料に含まれる金属元素を示す。